

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑭ 公開特許公報 (A)

昭59—231533

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和59年(1984)12月26日
G 03 C 1/71		7267—2H	
5/00		7267—2H	発明の数 2
G 03 F 7/00		7124—2H	審査請求 未請求
// B 32 B 15/04		2121—4F	
17/10		6122—4F	
C 08 G 73/10			
C 08 J 7/04		7446—4F	(全 25 頁)

⑤ 塗膜を被覆した材料およびその使用方法

⑦ 発 明 者 ジョセフ・パイプアー

⑥ 特 願 昭59—98906

スイス連邦国4106テルヴィル・
ブルンマツトシュトラッセ32

⑥ 出 願 昭59(1984) 5 月18日

⑦ 出 願 人 チバーガイギー・アクチエンゲ
ゼルシャフト優先権主張 ⑧ 1983年 5 月18日 ⑨ スイス(C
H) ⑩ 2690/83 - 0スイス連邦国4002バーゼル・ク
リベツクシュトラッセ141⑧ 1983年10月12日 ⑨ スイス(C
H) ⑩ 5569/83 - 8

⑦ 代 理 人 弁理士 若林忠

明 細 書

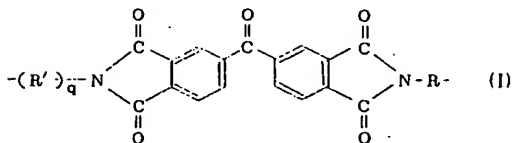
1. 発明の名称

塗膜を被覆した材料およびその使用方法

2. 特許請求の範囲

1. 基材の上に膜感受性ポリマーを被覆した材料において、このポリマーが

式 I の構造単位



〔上記式において、Rは異節原子、芳香族基、異節環状基または環状脂肪族基によつて中断されていてもよい、置換または非置換の2価の脂肪族基、置換または非置換環状脂肪族基または芳香脂肪族基、2価の芳香核が1個の脂肪族基を介して連結されている芳香族基、或いは少なくとも1箇のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコシアルキル基、アルキルチオ基、アルキルチオアル

キル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルキルチオ基若しくはアラルキル基によつて置換されている芳香族基またはその隣り合つた2箇の炭素原子が1箇のアルキレン基によつて置換されている芳香族基を表わし、R'は独立してRと同じ意味を有し、そしてqは0または1の数を表わし、芳香族基であるRは、qが0のときはアルキレン基によつて置換されていないか、或いは式中のN原子に対して両方のオルソの位置が前述した各基によつて置換されていない〕をこのポリマーの全量の少なくとも5モル以上含有するホモポリマーまたはコポリマーであることを特徴とする塗膜を被覆した材料。

2. 上記ホモポリマーまたはコポリマーが、前記式 I の構造単位をこのポリマーの全量の5ないし100モル含有している特許請求の範囲第1項記載の材料。

3. 芳香族基の置換基が1ないし20箇の炭素

特開昭59-231533 (2)

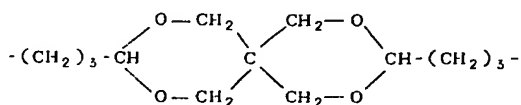
原子を有している特許請求の範囲第1項記載の材料。

4. 上記置換基が1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基、アルコキシ基またはアルコシアルキル基、あるいはベンジル基、トリメチレン基またはテトラメチレン基である特許請求の範囲第3項記載の材料。
5. 芳香族基にそのN原子に対してオルソの位置に1箇または2箇の置換基が結合している特許請求の範囲第1項記載の材料。
6. Rが脂肪族基のときは2ないし30箇の炭素原子を、環状脂肪族残基のときは5ないし8箇の環炭素原子を、芳香脂肪族残基のときは7ないし30箇の炭素原子を、そして置換された芳香族残基のときは7ないし30箇の炭素原子を有する特許請求の範囲第1項記載の材料。
7. Rが脂肪族基の場合には、それぞれ一つ以上の酸素原子、NH、NR^aまたは $\oplus\text{NR}^a_2\text{O}^-$ （但しR^aは1ないし12箇の炭素原子を有するア

ルキル基か、5または6箇の環炭素原子を有するシクロアルキル基、フェニル基、またはベンジル基を表わし、そしてO⁻はプロトン酸のアニオンを表わす）、シクロヘキシレン基、ナフチレン基、フェニレン基またはヒダントイン基によつて中断されていてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基であり、Rが環状脂肪族基の場合には非置換の、またはアルキル基によつて置換されている、5ないし7箇の環炭素原子を有する単環式または2環式のシクロアルキレン基であり、Rが芳香脂肪族基の場合には、非置換の、またはアリール基にアルキル基が置換していてもよいアラキレン基（但し、アルキレン残基は直鎖状であつても、または分岐鎖状であつてもよい）であり、そしてRが芳香族基の場合には、アルキル基、アルコキシ基、アルコシアルキル基、トリメチレン基またはテトラメチレン基によつて置換されているピリジン残基または炭化水素残基である特許請求の範囲第1項

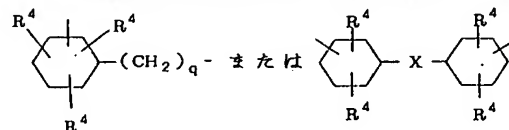
記載の材料。

8. Rが脂肪族基である場合には、6ないし30箇の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{R}^1-(\text{CH}_2)_n-$ （但しR¹はフェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基またはシクロヘキシレン基をあらわし、mおよびnは互いに独立に1、2または3の数を表わす）の基、 $-\text{R}^2-(\text{OR}^3)_p-\text{O}-\text{R}^2-$ （但しR²はエチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレンまたは2-メチル-1,3-プロピレンを、またR³はエチレン、1,2-プロピレン、1,2-ブチレン、1,3-プロピレン、または1,4-ブチレンを表わし、そしてpは1ないし100の数を表わす）の基或いは



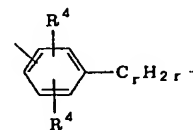
の基である特許請求の範囲第7項記載の材料。

9. Rが環状脂肪族基である場合には、下記式



〔式中、qは0または1であり、R⁴は独立的に水素か、または1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基を意味し、そしてXは直接結合、O、S、1ないし3箇の炭素原子を有するアルキレン基、または2ないし6箇の炭素原子を有するアルキリデン基を表わす〕で表わされる特許請求の範囲第7項記載の材料。

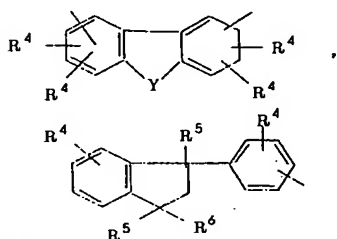
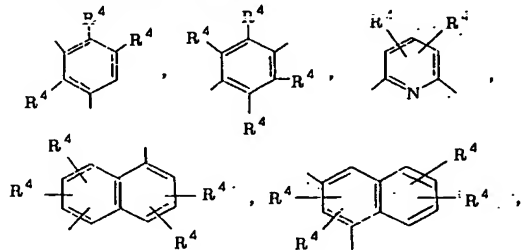
10. 芳香脂肪族基が下記式



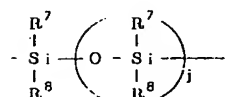
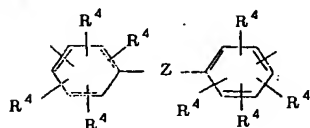
〔式中R⁴は独立的に水素原子または1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基を、rは1から16までの整数を表わす〕に相当する

特許請求の範囲第7項記載の材料。

11. 芳香族基が下記式

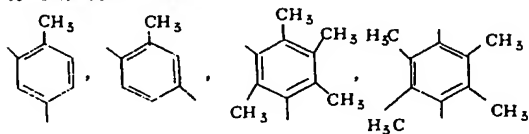


または



1 ないし 6 箇の炭素原子を有するアルキレン基、2 ないし 6 箇の炭素原子を有するアルケニレンまたはアルキリデン基、フェニレン基またはフェニルジオキシ基を意味し、但し上記において R^7 および R^8 は互いに独立に 1 ないし 6 箇の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基を意味し、そして j は 1 ないし 10 の数であるに相当する特許請求の範囲第7項記載の材料。

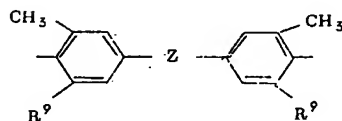
12. 芳香族基が下記式



または

特開59-231533 (3)

〔式中、 R^4 はモノ置換の場合には1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基であつてその他の R^4 は水素であり、そしてジ、トリまたはテトラ置換の場合には2つの R^4 が1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基で他の R^4 が水素、または1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基であるか、またはジ、トリまたはテトラ置換の場合にそのフェニル環の中の隣り合った2つの R^4 がトリメチレン基またはテトラメチレン基であつてその他の R^4 が水素原子、または1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基であり、 Y はO、S、NH、COまたは CH_2 を意味し、 R^5 は水素原子、または1ないし5箇の炭素原子を有するアルキル基を表わし、 R^6 は1ないし5箇の炭素原子を有するアルキル基を意味し、そして Z は単結合、O、S、SO、 SO_2 、CO、 $O=CO$ 、 $O=CNR^7$ 、 NR^7 、CONH、 NH 、 R^7SiR^8 、 R^7OSiOR^8 、



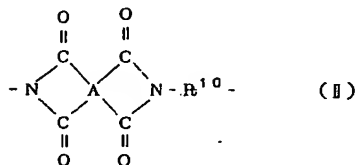
〔式中 Z は単結合、O、特に CH_2 を意味し、 R^9 は水素原子、メチル基またはエチル基を表わす〕の基である特許請求の範囲第11項記載の材料。

13. ホモポリマーまたはコポリマーがポリイミド類、ポリアミド類、飽和ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリアミドイミド類、ポリエステルイミド類、ポリエステルアミド類、ポリシロキサン類、不飽和ポリエステル類、エポキシ樹脂、芳香族ポリエーテル類、芳香族ポリエーテルケトン類、芳香族ポリエーテルスルホン類、芳香族ポリケトン類、芳香族ポリチオエーテル類およびこれらのポリマー類の混合物から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の材料。

14. ポリマーが式1(但し $q=0$)の繰返し構

特開昭59-231533(4)

造要素を有するポリイミドであるか、または式Ⅰ(但し $q=0$)の繰返し構造要素と下記式Ⅱ



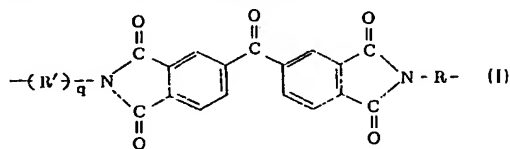
の繰返し構造要素(但しこの式においてAは4価の有機残基であり、そして R^{10} は2価の有機残基である)とからなる共重合ポリイミドである特許請求の範囲第13項記載の材料。

15. ポリマーが有機ジアミン類、ジカルボン酸類、 ω -アミノカルボン酸類、およびジアミン類、またはジカルボン酸類よりなる、またはこれらモノマー類の混合物よりなる、式Ⅰ(但し $q=1$ であつてまた各RおよびR'の基にアミノ基またはカルボキシル基が結合している)の構造要素を有するポリアミドまたは共重合ポリアミドである特許請求の範囲第13

項記載の材料。

16. ポリマーが有機ジカルボン酸類とジカルボン酸類、ヒドロキシカルボン酸類とジオール類またはジカルボン酸類からなる、またはこれらモノマー類の混合物からなる、式Ⅰ(但し $q=1$ であつてまた各RおよびR'の基にヒドロキシル基またはカルボキシル基が結合している)の構造要素を有するポリエステルまたは共重合ポリエステルである特許請求の範囲第13項記載の材料。

17. 基材の上に式Ⅰの構造単位



[上記式において、Rは異節原子、芳香族基、異節環状基または環状脂肪族基によつて中断されていてもよい、置換または非置換の2価の脂肪族残基、置換または非置換環状脂肪族

基または芳香脂肪族基、2箇の芳香核が1箇の脂肪族基を介して連結されている芳香族基、或いは少なくとも1箇のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキルチオ基、アルキルチオアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルキルチオ基若しくはアラルキル基によつて置換されている芳香族残基またはその隣り合つた2箇の炭素原子が1箇のアルキレン基によつて置換されている芳香族基を表わし、R'は独立にRと同じ意味を有し、そしてqは0または1の数を表わし、Rが芳香族残基である場合には、qが0のときはアルキレン基によつて置換されていないか、或いは式中のN原子に対して両方のオルソの位置が前述した各基によつて置換されていない)をこのポリマーの全量の少なくとも5モル%以上含有するホモポリマーまたはコポリマーである線感受性ポリマーを被覆した材料を、場合によりフォトリソマスクを

通して映像を露光し、そして場合によりその末露光部分を現像剤を用いて除去することを特徴とする基材上に保護層またはレリーフ像を形成する方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は基材の上に線感受性ポリマーを被覆した材料であつて、その際このポリマーがベンゾフェノンテトラカルボン酸イミドの構造単位を含有しているもの、並びにこのような材料をレリーフパターンや保護皮膜の写真技術的な形成のために使用することに関する。

〔背景技術〕

種々のレリーフ像形成のために線感受性ポリマーを用いる写真技術的写像方法は、電子工学や半導体工学において種々のデバイスを製造するために重要な意味を持つに至っている。このような感光性ポリマーについてはそれぞれの使用目的に応じて特定の性質が望まれ、そしてこれらに対して種々のポリマーが公知になつてい

る。このようなポリマーの感光性は比較的強く、そのため経済的な露光時間を得るためには種々のフォト重合開始剤または増感剤の添加が必要である。このような添加剤においてはこれらが機械的および物理的諸特性を低下させる場合があることが欠点である。

更に、特定の用途に対しては、その形成されたパターン像や光化学的に作り出された保護被覆の高い耐温度安定性が望まれている。これに特に適しているものはポリイミド類である。このものは不溶性であるために、可溶性の前段階生成物より出発する必要があり、これはフォト重合の後に初めて熱処理によつてポリイミドに移行するものである。従来、直接にポリイミド類をフォト架橋化させることは知られていない。

ドイツ特許出願公告第3007445号公報より、ベンゾフェノンテトラカルボン酸イミド単位を含むポリアミド類及びポリエステル類が公知である。この物質よりなる繊維やフィルムの物理的機械的諸特性は露光によつて改善することが

チオ基、アルキルチオアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルキルチオ基またはアラルキル基によつて置換されている芳香族基またはその芳香族基の隣り合った2箇の炭素原子が1箇のアルキレン基によつて置換されている芳香族基を表わし、R'は独立的にRと同じ意味を有し、そしてqは0または1の数を表わし、その際Rが芳香族基である場合には、qが0のときアルキレン基によつて置換されていないか、或いは式中のN原子に対して両方のオルソの位置が前述した各基によつて置換されていないかをこのポリマーの全量の少なくとも5モル%以上含有するホモポリマーまたはコポリマーであることを特徴とするものである。

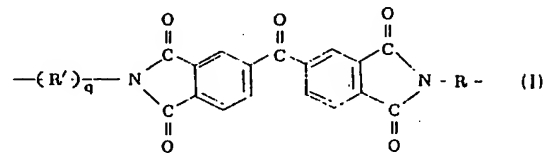
〔発明を実施するための最良の形態〕

式Iの構造要素の量は、本質的にそのホモポリマーまたはコポリマーの所望の感光度およびこれらの構造によつて左右される。その量はそのポリマー全体の5ないし100モル%、好ま

できる。しかしながら、保護皮覆の形成や写真技術的な像形成方法については、全然言及されていない。

〔発明の開示〕

本発明の対象は、基材の上に線感受性ポリマーを被覆した材料であつて、上記ポリマーが下記式Iの構造単位



〔上記式においてRは異節原子、芳香族基、異節環状基または環状脂肪族基によつて中断されていてもよい、置換または非置換の2箇の脂肪族基、置換または非置換環状脂肪族または芳香脂肪族の基、2箇の芳香核が1箇の脂肪族基を介して連結されている芳香族基、或いは少なくとも1箇のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキル

しくは20ないし100モル%、特に好ましくは40ないし100モル%、特に50ないし100モル%である。特に好ましくはそれらのホモポリマーおよびコポリマーは前記式Iの構造要素を80-100モル%含んでいる。

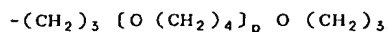
式Iの構造要素においてRおよびR'が脂肪族基または環状脂肪族基を意味するホモポリマーまたはコポリマーの場合には、これらの構造要素の量は好ましくは少なくとも50モル%以上であり、特にそれらのホモポリマーおよびコポリマーがポリアミド類およびポリエステル類であるときにこれが該当する。

式IにおいてRおよびR'が2箇の脂肪族基を意味する場合は、これらは好ましくは2ないし30個、特に6ないし30個、特に6ないし20箇の炭素原子を含む。好ましい具体例の1つにおいてこれらRおよびR'は、それぞれ1個以上の酸素原子、S、SO、SO₂、NH、NR^a、⁺NR₂O⁻、クロヘキシレン、ナフチレン、フェニレンまたはヒダントイン基によつて中断されていてもよ

特開昭59-231533 (6)

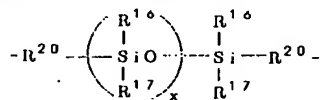
い直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基である。 R^2 は、例えば1ないし12個の炭素原子を有するアルキル基、5または6個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、フェニル基またはベンジル基であることができる。 G^{\ominus} はプロトン酸のアニオン、例えばハロゲンアニオン、サルフェートまたはホスフェートを表わす。好ましい具体例の一つにおいてRおよびR'は6ないし30個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基、 $-(CH_2)_m-R^1-(CH_2)_n-$ 〔但しR'はフェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基またはシクロヘキシレン基をあらわし、mおよびnは互いに独立に1、2または3の数を表わす〕の基、 $-R^2-(OR^3)_p-O-R^2-$ 〔但しR'はエチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレンまたは2-メチル-1,3-プロピレンを、またR³はエチレン、1,2-プロピレン、1,2-ブチレン、1,3-プロピレン、または1,4-ブチレンを表わし、そしてpは1ないし100の数を表わす〕の基が、または

は

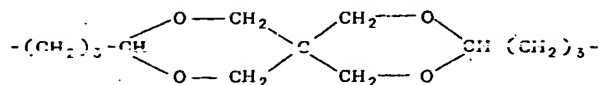


〔ここでpは1ないし100の数を表わす〕のようなジェリアミン類、ジメチレンシクロヘキサン、キシリレン、およびジエチレンベンゼンである。特に好ましくは、RまたはR'は、例えば8ないし30個の炭素原子を有する長鎖状の分岐したアルキレン基である。

前記式IにおいてRまたはR'が脂肪族基である場合には、これは下記式

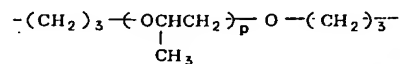


のポリシロキサン基を意味することができ、ここでR¹⁶およびR¹⁷はC₁-C₆のアルキル基、特にメチル基またはフェニル基であり、R²⁰は例えばシクロヘキシレンのようなシクロアルキレン基および特にC₁-C₁₂の、特にC₁-C₆のアルキレン基、例えば1,3-プロピレンまたは1,4-ブチレンであり、そしてxは少なくとも1



の基を表わす。

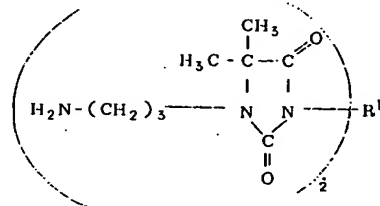
脂肪族基の例は、メチレン、エチレン、1,2-または1,3-プロピレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン、1,2-、1,3-または1,4-ブチレン、1,3-または1,5-ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、デシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ヘキサデシレン、オクタデシレン、エイコシレン、2,4,4-トリメチルヘキシレン、1,10-ジアルキルデシレン(但しこの場合このアルキルは好ましくは1ないし6個の炭素原子を有する)、例えばEP-B-0,011,559に記述されているような置換された1,11-ウンデシレン、例えば



〔ここでpは1ないし100の数を表わす〕或い

以上の有理数、例えば1ないし100、好ましくは1ないし10の数である。このような基を有するジアミン類は米国特許第3,435,002号公報および同第4,030,948号公報に記述されている。

異節環状の基によつて中断されていてもよい脂肪族基は、例えば、N, N'-アミノアルキル化ヒダントイン類またはベンズイミダゾール類より誘導されるようなものであることができる。その例としては、N, N'-(γ -アミノプロピル)-5, 5-ジメチル-ヒダントインまたは同一ベンズイミダゾロンおよび下記式



〔式中、R^bは1ないし12個、好ましくは1ない

し4個の炭素原子を有するアルキレン基または
 $-(\text{CH}_2\text{CHO})_a\text{CH}_2\text{CH}_2$ であり、ここで R^c は水素原

子またはメチル基を意味し、 a は1ないし20
 の整数を表わす)で示されるようなものをあげ
 ることができる。

脂肪族基のための適当な置換基は、例えばヒ
 ドロキシ基、FまたはCl等のハロゲン、或い
 は1ないし6個の炭素原子を有するアルコキシ
 基である。

異節環状のジアミン基は好ましくはN-異節
 環状ジアミン類より誘導され、例えばピロリジ
 ン、インドール、ピペリジン、ピリジン、およ
 びピロール(これらはそのN原子が例えばメチ
 ル化等によりアルキル化されていてもよい)等
 から誘導される。1つの例はN-メチル-4-
 アミノ-5-アミノメチルピペリジンである。

前記式IにおいてRまたはR'が2個の環状脂
 肪族基を意味する場合は、これは好ましくは5
 ないし8個の環炭素原子を含み、そして特に、

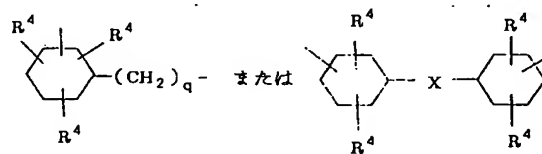
アルキリデン基は例えばエリチデンおよび1,
 1'-または2,2'-プロピリデンのように好ま
 しくは2個または3個の炭素原子を含んでいる。

RまたはR'がシクロアルキレンである場合の
 例としては、1,2'-または1,3'-シクロペ
 ンチレン、1,2'-、1,3'-または1,4'-
 シクロヘキシレン、シクロヘプタレン、シクロ
 オクチレン、メチルシクロペンチレン、メチル
 -またはジメチルシクロヘキシレン、3'-また
 は4'-メチルシクロヘキサ-1-イル、5-メ
 チル-3-メチレンシクロヘキサ-1-イル、
 3,3'-または4,4'-ビス-シクロヘキシレ
 ン、3,3'-ジメチル-4,4'-ビスシクロヘ
 キシレン、4,4'-ビスシクロヘキシレンエー
 テル、間-スルホン、間-ノタンまたは間-2,
 2'-プロパン、ビス-アミノメチルトリシクロ
 デカンの基、ビス-アミノメチルノルボルナン
 の基およびメンタンジアミンの基があげられる。

環状脂肪族基としてのRまたはR'の、特に好
 ましい例は1,4'-または1,3'-シクロヘキ

特開昭59-231533 (フ)

置換されていないか、または好ましくは1ない
 し4個の炭素原子を含むアルキル基で置換され
 ている単核または2核の、5ないし7個の環炭
 素原子を有するシクロアルキレン基である。好
 ましい具体例の1つにおいてRまたはR'が環状
 脂肪族残基である場合に、これは下記式

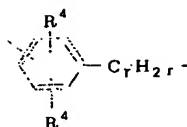


で表わされ、この式において q は0または1で
 あり、 R^4 は独立的に水素、または1ないし6箇
 の炭素原子を有するアルキル基を意味し、そし
 て X は直接結合、O、S、 SO_2 、1ないし3箇の炭
 素原子を有するアルキレン基、または2ないし
 6箇の炭素原子を有するアルキリデン基を表わ
 すものである。

R^4 は好ましくはエチル基およびメチル基であ
 り、 X は好ましくはメチレン基であり、そして

シレン、2,2,6-トリメチル-6-メチレン
 -シクロヘキサ-4-イル、メチレンビス(シ
 クロヘキサ-4-イル)またはメチレンビス
 (3-メチルシクロヘキサ-4-イル)である。

RまたはR'が芳香脂肪族基である場合には、
 これは好ましくは7ないし30個の炭素原子を
 含む。この芳香脂肪族基の芳香族基が前記式I
 の基のN原子に結合している(これが好ましい)
 場合には、それらの芳香族基はRまたはR'が芳
 香族基を表わす場合と同様に置換されているの
 が好ましい。この芳香脂肪族基は好ましくは7
 ないし30個、特に8ないし22個の炭素原子
 を含む。この芳香脂肪族基中の芳香族基は好ま
 しくは1個のフェニル基である。RまたはR'が
 芳香脂肪族基を意味する場合に、これらは特に、
 置換されていないか、またはそのアリール基が
 アルキル基で置換されているアラルキレン基を
 意味し、そのアルキレン基は直鎖状であつても、
 または分岐していてもよい。好ましい例の1つ
 において、この芳香脂肪族基は式



〔この式において R^4 は互に独立に水素原子または特に 1 ないし 6 個の炭素原子を有するアルキル基を表わし、 r は 1 ないし 20 の整数を意味する〕で表わされる。

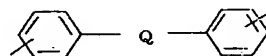
上記式において遊離の結合手 (free bond) は C_rH_{2r} の基に対して o -、 m -、および特に p - 位置に存在することができ、そして基 R^4 の一方または両方が好ましくはこの遊離の結合手に対して o - 位置に結合しているのがよい。

R または R' が芳香脂肪族基である場合の例としては、 m - または p - ベンジレン、3 - メチル - p - ベンジレン、3 - エチル - p - ベンジレン、3, 5 - ジメチル - p - ベンジレン、3, 5 - ジエチル - p - ベンジレン、3 - メチル - 5 - エチル - p - ベンジレン、 p - フェニレンプロピレン、3 - メチル - p - フェニレン - プ

特開昭59-231533 (8)

ロピレン、 p - フェニレンブチレン、3 - エチル - p - フェニレンペンチレンおよび中でも、例えば BP-A-0,069,062 に記述されているような長鎖状の種々のフェニレンアルキレン基、すなわち 6 - (p - フェニレン) - 6 - メチルヘプト - 2 - イル、6 - (3' - メチル - p - フェニレン) - 6 - メチルヘプト - 2 - イル、6 - (3' - エチル - p - フェニレン) - 6 - メチルヘプト - 2 - イル、6 - (3', 5' - ジメチル - p - フェニレン) - 6 - メチルヘプト - 2 - イル、11 - (p - フェニレン) - 2, 11 - ジメチルドデカ - 1 - イル、13 - (p - フェニレン) - 2, 12 - ジメチルトトラデシ - 3 - イルがあげられる。

R または R' はまた、芳香族基であつてもよく、この場合に 2 つの芳香核、特にフェニル核が 1 個の脂肪族基を介して結合していることができる。この基は好ましくは下記式



〔この式において、両方の結合手は基 Q に対して p - 位置、 m - 位置、そして特に o - 位置に結合しており、そして基 Q は C_1 - C_{12} 、中でも C_1 - C_6 のアルキレン基であり、これは 0 または 8 によつて中断されていてもよい〕に相当する。基 Q の例としてはエチレン、1, 2 - または 1, 3 - プロピレン、ブチレン、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-CH_2-$ および $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ があげられる。

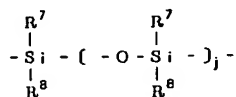
本発明によるホモポリマーおよびコポリマーの中では、特に式 I において R または R' が置換された芳香族基を表わすような構造要素を意味するものが好ましい。その芳香族基に置換されている置換基は好ましくは 1 ないし 20 個、特に 1 ないし 12 個、そして特に 1 ないし 6 個の炭素原子を含んでいる。この置換基は、特に C_5 または C_6 のシクロアルキル基、1 ないし 6 個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキルチオ基、アルキルチオアルキル基、ヒ

ドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基またはヒドロキシアルキルチオ基、或いはまたベンジル基、トリメチレン基またはテトラメチレン基である。アルコキシアルキル基としてはアルコキシメチルが好ましく、そしてアルコキシ基としてはメトキシ基が好ましい。各種置換基の例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n - ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、テトラデシル、エイコシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、メトキシメチル、メトキシエチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル、ベンジル、メチルベンジル、フェニルエチル、メチルチオ、エチルチオ、ヒドロキシエチル、メチルチオエチルおよびヒドロキシエチルチオがあげられる。好ましい基はメトキシメチル、エトキシメチル、メチル、エチル、 n - プロピル、 i - プロピル、トリメチレン、テトラメチレン、シクロペンチルおよびシクロヘキシルである。

特に好ましいものはメチル、エチルおよびイソプロピルである。置換された芳香族基としては、例えば単核または多核の、特に2核の基をあげることができる。単核の基は4個まで、好ましくは2個の、特に好ましくは1個の置換基を含むことができ、そして2核の基は4個まで、好ましくは1個または2個の置換基をそれぞれの核の中を含むことができる。本発明者等は、それらのホモポリマーまたはコポリマーの感光性が、前記式のN原子に対してオルソの位置に1個または2個の置換基が結合している場合に、特に高いことを見出した。従つてオルソの位置への置換が好ましい。この芳香族残基は好ましくはN原子に対してメタまたはパラの位置に結合しているのがよい。

R または R' が芳香族基である場合にこれは7ないし30個、中でも7ないし20個の炭素原子を含んでいることができる。この芳香族基は好ましくは炭化水素基またはピリジン基であつて、前述した通り置換されているものである。

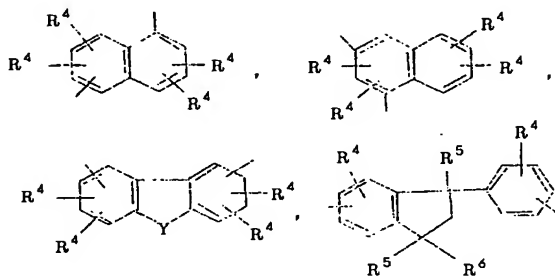
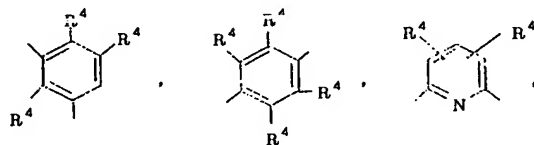
リまたはテトラ置換の場合には2つの R⁴ が1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基で他の R⁴ が水素、または1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基であるか、またはジ、トリまたはテトラ置換の場合にそのフェニル環の中の隣り合った2つの R⁴ がトリメチレン基またはテトラメチレン基であつてその他の R⁴ が水素原子、または1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基であり、Y は O、S、NH、CO または CH₂ を意味し、R⁵ は水素原子、または1ないし5箇の炭素原子を有するアルキル基を表わし、R⁶ は1ないし5箇の炭素原子を有するアルキル基を意味し、そして Z は直接結合、O、S、SO、SO₂、CO、O=CO、O=CNR⁷、NR⁷、CONH、NH、R⁷SiR⁸、R⁷OSiOR⁸



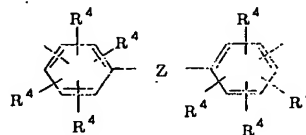
1ないし6箇の炭素原子を有するアルキレン基、
2ないし6箇の炭素原子を有するアルケニレン

特開昭59-231533 (9)

好ましい基の例としては下記式



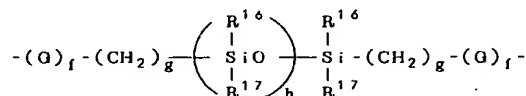
または



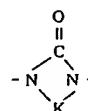
〔これらの式において R⁴ はモノ置換の場合には1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基であつてその他の R⁴ は水素であり、そしてジ、ト

またはアルキリデン基、フェニレン基またはフェニルジオキシ基を意味し、R⁷ および R⁸ は互いに独立に1ないし6箇の炭素原子を有するアルキル基、またはフェニル基を意味し、そして j は1ないし10、特に1ないし3の数である〕で表わされるものがあげられる。

Z は、式

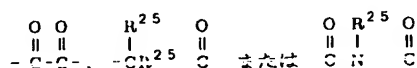


〔この式において、O は硫黄または酸素を意味し、f は0または1の数、g は1ないし6の数、そして h は1ないし50、中でも1ないし10の数を表わし、R¹⁶ および R¹⁷ は前述した意味を有するか、または下記式



の基であり、K は

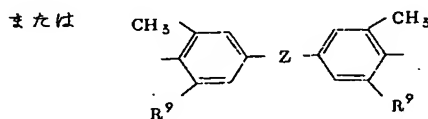
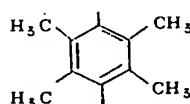
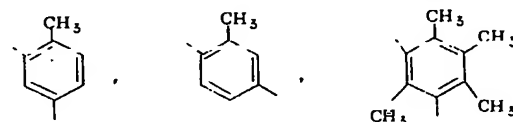
特開昭59-231533 (10)



を表わし、ここで R^{25} は水素、 C_1 - C_6 のアルキル基またはフェニル基を意味する) で表わされるものであることができる。 R^5 および R^6 は好ましくはメチル基であり、 Y は好ましくは $-\text{CH}_2-$ または $-\text{O}-$ を意味し、そして Z は好ましくは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、または 2 ないし 4 個の炭素原子を有するアルキリデン基である。 R^7 および R^8 は特にメチル基、エチル基およびフェニル基である。アルキレン基は、好ましくは 2 ないし 4 個の炭素原子を含み、そしてこれは特にエチレン基であるのがよい。アルケニレン基は、特にエテニレン基であるのが好ましい。

好ましい例としてはトルイレン基、 o, o' -置換されたジアミノジフェニレン、ジアミノジフェニルメタン類およびジアミノジフェニルエーテルの基である。

特に好ましい基は下記式

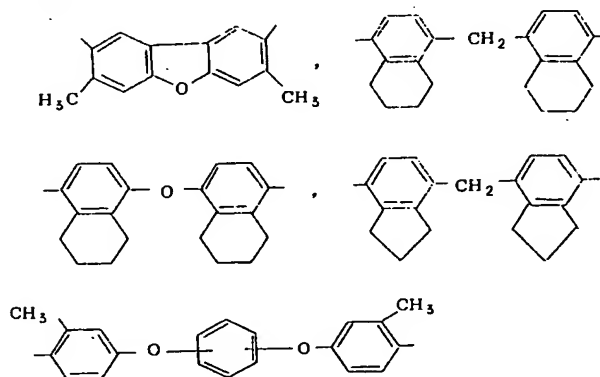


の基であり、但し上記式において Z は単結合、 O 、特に CH_2 を意味し、そして R^9 は水素原子、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表わすものである。

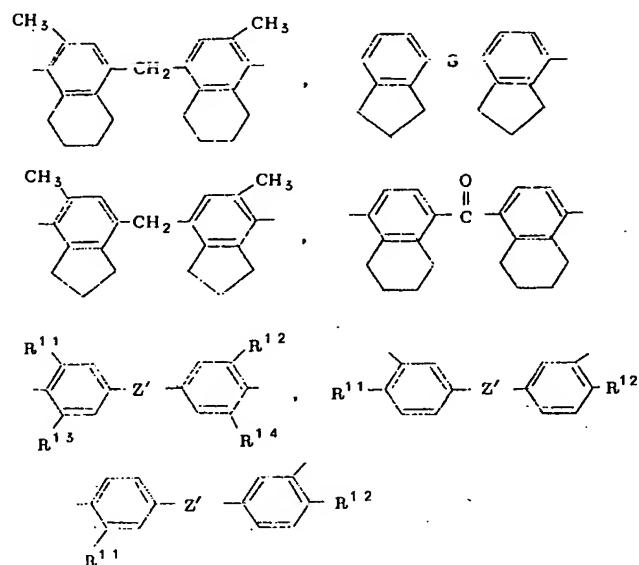
置換された芳香族基の例は、4-メチル-1,3-フェニレン、4-エチル-1,3-フェニレン、2-メチル-1,3-フェニレン、4-ペンジル-1,3-フェニレン、4-メトキシ

メチル-1,3-フェニレン、テトラヒドロ-1,3-または-1,4-ナフチレン、3-プロピル-1,3-または-1,4-フェニレン、3-イソプロピル-1,4-フェニレン、3,5-ジメチル-1,4-フェニレン、2,4-ジメチル-1,3-フェニレン、2,3-ジメチル-1,3-フェニレン、5-メチル-1,3-フェニレン、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-または-1,3-フェニレン、3-メチル-2,6-ピリジレン、3,5-ジメチル-2,6-ピリジレン、3-エチル-2,6-ピリジレン、1-メチル-2,7-ナフチレン、1,6-ジメチル-2,7-ナフチレン、1-メチル-2,4-ナフチレン、1,3-ジメチル-2,4-ナフチレン、更にはまた、5-アミノ-1-(3'-アミノ-4'-メチルフェニル)-1,3,3-トリメチルインダンまたは6-アミノ-5-メチル-1-(3'-アミノ-4'-メチル)-1,3,3-トリメチルインダンの2価の基、4-メトキシメチル-1,3-フェニレン、3-

メチル-p-ジフェニレン、3-エチル-p-ジフェニレン、3,3'-ジメチル-p-ジフェニレン、3,3'-ジエチル-p-ジフェニレン、3-メチル-3'-エチル-p-ジフェニレン、3,3',5,5'-テトラメチル-ジフェニレン、3,3'-メチル-5,5'-エチル-p-ジフェニレン、4,4'-ジメチル-m-ジフェニレン、3,3'-ジイソプロピル-ジフェニレン、および下記の基、



特開昭59-231533 (11)



(これらの式において Z' 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} はそれぞれ下表にあげる基を表わす)である。

Z'	R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{14}
CH_2	メチル	メチル	—	—
CH_2	メチル	エチル	—	—
CH_2	エチル	エチル	—	—
CH_2	イソプロピル	イソプロピル	—	—
CH_2	メトキシメチル		—	—
CH_2	ベンジル	ベンジル	—	—
CH_2	メチル	メチル	H	H
CH_2	エチル	エチル	H	H
CH_2	イソプロピル	イソプロピル	H	H
CH_2	メトキシメチル		H	H
CH_2	メチル	エチル	H	H
CH_2	メトキシメチル		メトキシメチル	
CH_2	メチル	メチル	メチル	メチル
CH_2	エチル	エチル	エチル	エチル
CH_2	メチル	メチル	エチル	エチル
CH_2	エチル	エチル	イソプロピル	イソプロピル
CH_2	イソプロピル	イソプロピル	イソプロピル	イソプロピル
CH_2	イソプロピル	イソプロピル	H	H

Z'	R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{14}
CH_2	メトキシ	メトキシ	H	H
O	メチル	メチル	—	—
O	エチル	エチル	—	—
O	メチル	メチル	H	H
O	メチル	メチル	メチル	メチル
O	メチル	メチル	エチル	エチル
S	メチル	メチル	—	—
S	エチル	エチル	—	—
S	メチル	メチル	H	H
S	メチル	メチル	メチル	メチル
S	エチル	エチル	エチル	エチル
S	メチル	メチル	エチル	エチル
CO	メチル	メチル	—	—
CO	メチル	メチル	H	H
CO	メチル	メチル	メチル	メチル
SO ₂	メチル	メチル	—	—
SO ₂	メチル	メチル	H	H
SO ₂	メチル	メチル	メチル	メチル

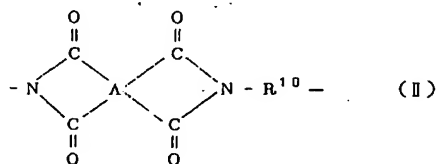
Z'	R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{14}
SO ₂	エチル	エチル	メチル	メチル
SO	メチル	メチル	—	—
SO	メチル	メチル	H	H
COO	メチル	メチル	H	H
COO	メチル	メチル	メチル	メチル
CONCH ₃	メチル	メチル	H	H
NCH ₃	メチル	メチル	—	—
NCH ₃	メチル	メチル	メチル	メチル
CONH	メチル	メチル	—	—
NH	エチル	エチル	H	H
NH	メチル	メチル	—	—
Si(CH ₃) ₂	メチル	メチル	—	—
Si(フェニル) ₂	メチル	メチル	メチル	メチル
Si(OCi ₃) ₂	エチル	エチル	—	—
Si(O-フェニル) ₂	メチル	メチル	H	H
エチレン	メチル	メチル	—	—
エチレン	メチル	メチル	メチル	メチル
エチレン	エチル	エチル	H	H

Z'	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴
エチレン	メチル	メチル	—	—
フエニレン	H	H	メチル	メチル
フエニレン	アルキル	アルキル	—	—
(CH ₃) ₂ C<	メチル	メチル	H	H
(CH ₃) ₂ C<	メチル	メチル	メチル	メチル
(CF ₃) ₂ C<	メチル	メチル	メチル	メチル

R または R' がそれより誘導されるジアミン類は公知であるか、または公知の方法によつて製造することができる。ポリシロキサン構造単位を有するジアミン類は米国特許第 3,435,002 号公報および EP-A-O, 054,426 から公知である。

本発明により用いられるべきポリマー類は少なくとも 2,000、好ましくは少なくとも 5,000 以上の平均分子量（数平均分子量）を有する。この分子量の上限は本質的に例えば溶解度のよる、そのものの被加工性を決定する諸特性によつて左右される。この上限は 500,000 まで、

は、式 I（但し q = 0）の繰返し構造要素を有するポリイミド、または式 I（但し q = 0）の繰返し構造要素と下記式 II



の繰返し構造要素（但しこの式において A は 4 価の有機残基であり、そして R¹⁰ は 2 価の有機残基である）とからなる共重合ポリイミドである。

これらのホモ重合ポリイミドおよび共重合ポリイミドにおいて R および R¹⁰ は、特に芳香族有機基を表わす。共重合ポリイミドの中では特に式 I の構造要素を少なくとも 60 モル％、特に少なくとも 80 モル％含んでいるものが好ましい。

前記式 II における A はベンゾフェノン基でない場合には芳香族基、脂肪族基、環状脂肪族基、

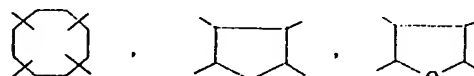
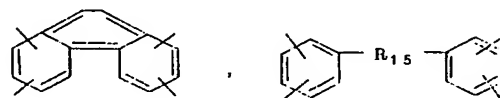
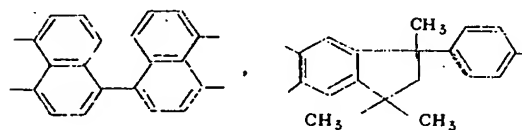
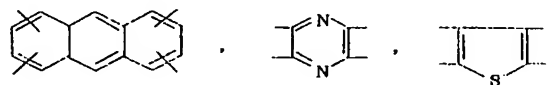
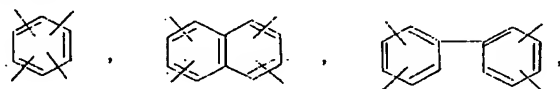
特開昭 59-231533 (12)

好ましくは 100,000、そして特に好ましくは 60,000 までであることができる。更にこのポリマーは統計学的分布のポリマーまたはブロック重合体であつてもよい。これらのポリマーは通常の方法に従つて、そのために備えられた種々の装置で製造される。これらのポリマーは好ましくは直鎖状の構造であるが、しかしながら僅かな量で加えられる少なくとも 3 官能性のモノマーによつて僅かに分岐していてもよい。

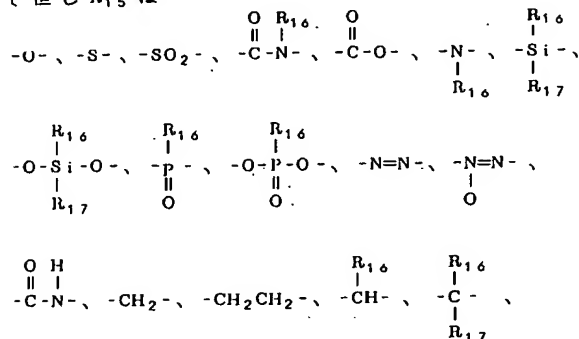
これらのホモポリマーまたはコポリマーは、好ましくはポリイミド類、ポリアミド類、飽和ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリアミドイミド類、ポリエステルイミド類、ポリエステルアミド類、ポリシロキサン類、不飽和ポリエステル類、エポキシ樹脂、芳香族ポリエーテル類、芳香族ポリエーテルケトン類、芳香族ポリエーテルスルホン類、芳香族ポリケトン類、芳香族ポリチオエーテル類およびこれらのポリマー類の混合物から選ばれる。

これらのポリマーのうちで特に好ましいもの

異節環状基、および芳香族基と脂肪族基との組み合わせから選ばれていてもよい。これらの基はまた置換されていてもよい。この基 A は下記の構造によつて特徴付けられていることができる：



特開昭59-231533 (13)

(但し R_{15} は

フェニレンおよび $\text{O}-(\text{R}^d-\text{O})_b-$ から選ばれるものであり、ここで b は 1 ないし 10 の数、 R^d はアルキレン、シクロアルキレン、アリーレンまたはアラルキレンを表わし、また R_{16} および R_{17} は好ましくは 1 ないし 6 個の炭素原子を有するアルキル基を意味する。上記各式にあげた基の各遊離の結合手のうち常に 2 つは隣り合った炭素原子に存在している。

1 個の 4 個の残基 A を有する適当なテトラカルボン酸無水物またはそれらのエステルは例

4, 4'-オキシジフタル酸酸無水物、
 4, 4'-スルホニジフタル酸酸無水物、
 3, 3'-オキシジフタル酸酸無水物、
 4, 4'-メチレンジフタル酸酸無水物、
 4, 4'-チオジフタル酸酸無水物、
 4, 4'-エチリデンジフタル酸酸無水物、
 2, 3, 6, 7-ナフタリンテトラカルボン酸ジ無水物、

1, 2, 4, 5-ナフタリンテトラカルボン酸ジ無水物、

1, 2, 5, 6-ナフタリンテトラカルボン酸ジ無水物、

ベンゾール-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸ジ無水物、

チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸ジ無水物、

1-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン-5, 6-ジカルボン酸ジ無水物、

1-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-1, 3,

例えば下記のものである：

2, 3, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジ無水物、

1, 4, 5, 8-ナフタリンテトラカルボン酸ジ無水物、

2, 6-ジクロロナフタリン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジ無水物、

2, 7-ジクロロナフタリン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジ無水物、

2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタリン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジ無水物、

フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸ジ無水物、

ピロメリット酸ジ無水物、

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、

2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、

4, 4'-インプロピリデンジフタル酸酸無水物、

3, 3'-インプロピリデンジフタル酸酸無水物、

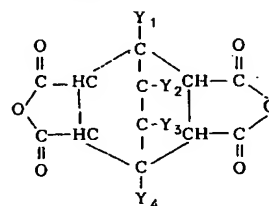
3-トリメチルインダン-6, 7-ジカルボン酸ジ無水物、

1-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-3-メチルインダン-5, 6-ジカルボン酸ジ無水物、

テトラヒドロフランテトラカルボン酸ジ無水物、

シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、
 シクロオクタンテトラカルボン酸ジ無水物および

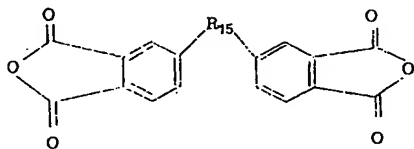
1-(3', 4'-ジカルボキシフェニル)-3-メチルインダン-6, 7-ジカルボン酸ジ無水物、
 並びに一般式



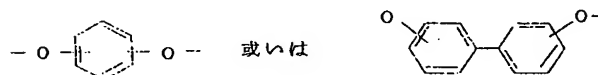
[式中、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はそれぞれ、水素、

アルキル基または特にメチル基である)のジ無水物。

好ましい非ベンゾフェノン系芳香族ジカルボン酸無水物は、ピロメリット酸ジ無水物および一般式



[但し R_{15} はメチレン、酸素、スルホニルまたは、

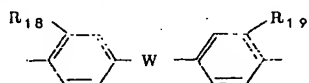


を表わす)によつて特徴づけられる種々の芳香族ジ無水物である。

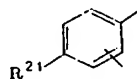
前に定義した基 R^{10} は下記の群から選ばれることができる。すなわち、2ないし10個の炭素原子を有するアルキレン基、4ないし6個の

メチル基、1ないし5個の炭素原子を有するアルコキシ、特にメトキシ基またはアリアル、特にフェニル基を意味する)である。

R^{10} は更に好ましくは、前に記述した種々の芳香族ジアミンから誘導される基を包含する。最も好ましくは R^{10} は下記式



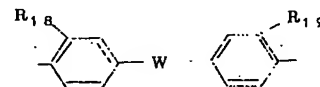
[上式においてWは共有結合手、メチレン基、硫黄、酸素またはスルホンを表わし、そして R_{18} および R_{19} は互に独立に水素、ハロゲンまたは1ないし5個の炭素原子を有するアルキル、特にメチル基を意味する)の基または下記式



[この式において R^{21} は水素、ハロゲン、または1ないし5個の炭素原子を有するアルキル、特にメチル基を表わす)の基を意味する。

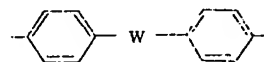
特開昭59-231533 (14)

環炭素原子を有するシクロアルキレン基、キシリレン基、または *m*-または *p*-フェニレン、トリレン、ピフェニレン、ナフチレンまたはアンスリレンのうちから選ばれるアリーレン基、或いは下記式



の非置換または置換されたアリーレン基〔上式において、Wは共有結合手、硫黄、カルボニル、-NH-、-N-アルキル、O、S、SS、-N-フェニル、スルホニル、1ないし3個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基、2ないし12個の炭素原子を有するアルキリデン基、5または6個の環炭素原子を有するシクロアルキリデン基、アリーレン、特にフェニレン基、またはジアルキル-またはジアリールシリル基を意味し、 R_{18} および R_{19} は互に独立にそれぞれ水素、ハロゲン、特に塩素または臭素、1ないし5個の炭素原子を有するアルキル、中でも

R^{10} は、特に好ましくは *m*-または *p*-フェニレン基または式



[この式において、Wは共有結合手、メチレン基、2,2-プロピリデン基、シクロヘキシリデン基、硫黄、酸素またはスルホンを意味する)の基である。

2個の基 R^{10} を有するジアミン類の例としては、4,4'-メチレンビス-(*o*-クロロアニリン)、3,3'-ジクロロベンチジン、3,3'-スルホニルジアニリン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,5-ジアミノナフタリン、ビス-(4-アミノフェニル)-ジメチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)-ジエチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)-ジフェニルシラン、ビス-(4-アミノフェニルオキシ)-ジメチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)-エチルホスフィンオキサライド、N-[ビス-(4-

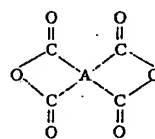
特開昭59-231533 (15)

アミノフェニル) } -N-メチルアミン、N-(ビス-(4-アミノフェニル))-N-フェニルアミン、4, 4'-メチレンビス-(3-メチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス-(2-エチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス-(2-メトキシアニリン)、5, 5'-メチレンビス-(2-アミノフェノール)、4, 4'-メチレンビス-(2-メチルアニリン)、4, 4'-オキシビス-(2-メトキシアニリン)、4, 4'-オキシビス-(2-クロロアニリン)、5, 5'-オキシビス-(2-アミノフェノール)、4, 4'-チオビス-(2-メチルアニリン)、4, 4'-チオビス-(2-メトキシアニリン)、4, 4'-チオビス-(2-クロロアニリン)、4, 4'-スルホニルビス-(2-メチルアニリン)、4, 4'-スルホニルビス-(2-エトキシアニリン)、4, 4'-スルホニルビス-(2-クロロアニリン)、5, 5'-スルホニルビス-(2-アミノフェノール)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメ

キシ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノビフェニル、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-チオジアニリン、4, 4'-スルホニルジアニリン、4, 4'-イソプロピリレンジアニリン、3, 3'-ジメチルベンチジン、3, 3'-ジメトキシベンチジン、3, 3'-ジカルボキシベンチジン、ジアミノトルオール、4, 4'-メチレン-ビス-(3-カルボキシアニリン)およびそれらのエステル類があげられる。

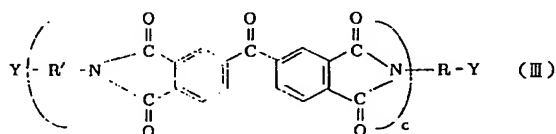
本発明によるこれらのホモポリイミドおよびコポリイミドの製造は、通常の方法でベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物と、 NH_2RNH_2 の式で表わされるジアミン類とを、場合により

式



の更に別なテトラカルボン酸無水物および／または更に別な $\text{NH}_2\text{R}^{10}\text{NH}_2$ の式で表わされるジアミン類と反応させ、ついでカルボン酸無水物の作用および／又は引続く加熱のもとにイミド環化させることによつて行なわれる。公知のもう一つの方法においては、ジイソシアネート類をテトラカルボン酸無水物と反応させてポリイミドにする。

その他のホモポリマーおよびコポリマーの製造のためにはベンゾフェノンテトラカルボン酸の官能性のイミド誘導体から出発する。これらのイミド誘導体は式Ⅲ



(この式において、RおよびR'は前にあげたと同じ意味を有し、cは1から約500までの数を、そしてYは官能基を意味する)で表わさ

れるものであることができる。この官能基は、例えば NHR^{22} 、OH、SH、O-アシル、 COOR^{22} 、 $\text{CON}(\text{R}^{22})_2$ 、 COCl 、 COBr 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{NR}^{23}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$

およびハロゲン、中でもClおよびBrであることができる。R²²は水素原子、または場合によりヒドロキシル化された炭化水素基、例えば、1ないし20個、特に1ないし12個の炭素原子を有するアルキル基またはヒドロキシルアルキル基、好ましくは7ないし20個、中でも7ないし16個の炭素原子を有するアラルキル基、好ましくは6ないし20個、中でも6ないし16個の炭素原子を有するアリール基、または好ましくは5ないし7個の環炭素原子を有するシクロアルキル基である。R²³はR²²と同じ意味を有するか、または $-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2-$ を意味すること

ができる。上記アシル基は1ないし20個、好

特開昭59-231533 (16)

ましくは1ないし12個の炭素原子を含むことができる。

式Ⅲにおいて $c = 1$ である化合物はドイツ特許出願公告第3,007,445号公報より1部公知であるか、または類似の方法によつて作ることができる。例えば、グリンジル基のようなその他の官能基の導入は通常の方法によつて行なわれる。

式Ⅲにおいて c が1以上である化合物は新規化合物であつて同様に本発明の対象の1つをなすものである。これらは末端官能基を有するオリゴマーおよび低分子量ポリイミド類である。これらはポリイミドの場合と類似の方法で製造され、その際 c の大きさは一緒に使用する $Y-R-NH_2$ の式のモノマーの量によつて決定される。これらのオリゴマーおよび低分子量ポリマーを用いて、例えばポリイミドのそれぞれのブロックおよび例えばポリアミドブロック、ポリエステルブロックおよびその他のポリイミドブロックを有するブロックポリマーが得られる。

本発明による塗覆材料のためのポリマー類のもう一つの好ましい群は、種々の有機ジアミン類、ジカルボン酸類、 ω -アミノカルボン酸類、および種々のジアミン類またはジカルボン酸類よりなる、或いはこれらモノマー類の混合物よりなる前記式I（この式において $q = 1$ であつて、また R および R' の基にアミノ基またはカルボキシル基が結合している）の構造要素を有するポリアミドまたは共重合ポリアミドである。

ホモポリマーの場合にはその分子鎖が式Iの構造要素を有するジカルボン酸とジアミンとから構成されているようなものであるか、またはその分子鎖が式Iの構造要素を有するジカルボン酸またはジアミンと種々の有機ジアミンまたはジカルボン酸とから構成されていて、ベンゾフェノン残基を含んでいないものであつてもよい。共重合ポリアミドは別のジアミン基、ジカルボン酸基またはアミノカルボン酸基を含んでいる。

適当なジカルボン酸は例えば、好ましくは2

ないし20個、中でも4ないし16個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐鎖状脂肪族ジカルボン酸類、5ないし7個の環炭素原子を有する非置換の、または特にアルキル基によつて置換されている環状脂肪族ジカルボン酸類、および好ましくは8ないし22個の炭素原子を有する非置換またはアルキル基、 Cl または Br によつて置換されている芳香族ジカルボン酸類である。それらの例としては、マロン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、 p -ジフエニルジカルボン酸、ビス-(4-カルボキシルフェニル)エーテル又はビス-(4-カルボキシルフェニル)-スルホンがあげられる。

適当なジアミン類は例えば、好ましくは2ないし30個、特に4ないし20個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状の脂肪族ジアミン類、好ましくは5ないし7個の環炭素原子を有

する非置換の、またはアルキル、特にメチル基によつて置換されている環状脂肪族ジアミン類、好ましくは7ないし24個の炭素原子を有する芳香脂肪族ジアミン類、および非置換か、または特にアルキル基によつて置換されていてもよい、6ないし22個、中でも6ないし18個の炭素原子を有する芳香族ジアミン類である。それらの例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,3-または1,4-ブチレンジアミン、ペンチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、デシレンジアミン、ドデシレンジアミン、例えば1,10-ジメチル-1,10-デシレンジアミンまたは1,10-ジ- n -ヘキシル-1,10-デシレンジアミンのような1,10-アルキル置換された1,10-デシレンジアミン類、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、1,3-または1,4-シクロヘキサジジアミン、1,3-または1,4-フェニレンジアミン、メチルフェニレンジアミン、トリレンジアミン、 p -ジ

特開昭59-231533 (17)

フェニレンジアミン、ビス-(p-アミノフェニル)エーテル、ビス-(p-アミノフェニル)スルホン、ビス-(p-アミノフェニル)-メタンがあげられる。

アミノカルボン酸類としては芳香族、環状脂肪族または脂肪族のアミノカルボン酸類をあげることができ、これらは例えば、アミノ安息香酸、アミノシクロヘキサンカルボン酸、および例えばε-アミノカプロン酸または11-アミノウンデカン酸のようなω-アミノカルボン酸類である。

本発明の材料のためのポリマー類のもう一つの好ましい群は種々の有機ジオール類、ジカルボン酸類、ヒドロキシカルボン酸類および種々のジオール類またはジカルボン酸類またはこれらのモノマー類の混合物からなる前記式I(この式においてq=1であつてRおよびR'の基にはヒドロキシル基またはカルボキシル基が結合している)の構造要素を有するポリエステルまたは共重合ポリエステルである。

り置換された脂肪族ジオール類並びに1,4-ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサンおよびヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルがあげられる。特に好ましいものはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールおよびヘキサメチレングリコールである。ヒドロキシカルボン酸としては例えばm-またはp-ヒドロキシ安息香酸または例えばγ-ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシピバリン酸およびε-カプロラク톤のような脂肪族のω-ヒドロキシカルボン酸類等があげられる。

もう一つの好ましい実施形態において、本発明の材料のためのポリマー類はポリアミドイミドまたはポリエステルイミドである。このようなポリマー類は下記式IV



のトリカルボン酸またはこのものの、例えばエ

ホモポリマーのポリエステル類はその分子鎖が前記式IIIのジカルボン酸類およびジオール類から構成されているもの、或いはその分子鎖が前記式IIIのジオール類またはジカルボン酸類と、ベンゾフェノン基を含まない種々の有機ジオール類またはジカルボン酸とから構成されているものであつてもよい。共重合ポリエステルは種々のジカルボン酸類、ジオール類、および/またはヒドロキシカルボン酸類の別な残基を含んでいる。

適当なジカルボン酸類は既に記述した通りである。芳香族ジカルボン酸類、中でもテレフタル酸および/またはイソフタル酸に基づくポリエステル類が好ましい。ジオール類としては例えば1,4-シクロヘキサジオールのような環状脂肪族ジオール類、例えばビスフェノール-Aのような芳香族ジオール類、および特に、例えば2ないし12個、好ましくは2ないし6個の炭素原子を有する分岐鎖状および特に直鎖状のアルキレンジオール類のような、場合によ

ステル、酸無水物または酸ハロゲン化物のようなポリマー形成性誘導体を組入れることによつて得ることができる。式IVの3箇の残基Dは好ましくは6ないし16個の炭素原子を有する炭化水素残基であつて、2個のカルボキシル基が2つの隣り合つた炭素原子に結合しているものであることができる。好ましいものはトリメリット酸である。

これらのポリアミドイミド類は前記式IIIのジアミンと上記式IVのトリカルボン酸とだけから構成されていることができる。コポリマーは例えばポリアミド類について既に前に述べたようにジカルボン酸類および/またはジアミン類を追加的にポリアミドイミド類の製造に際して、更にはまた式IIIのそれに際して一緒に使用した場合に得られる。ポリエステルイミド類は、先ず最初アミノカルボン酸またはアミノアルコールを前記式IVのトリカルボン酸と反応させてジカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸にし、そして次にこのものを前記式IIIのジオール類お

よび／またはジカルボン酸類と縮重合させてポリエステルにすることによつて得ることができ。この場合にもコポリマーを作るために追加的に他のジカルボン酸類および／またはジオール類を使用することができる。

更に、ポリエステルアミド類も好ましい。これらのポリマー類は前記式Ⅲのジカルボン酸類および／またはその他の追加的なジカルボン酸類を前記式Ⅲのジオール類および／または他のジオール類および前記式Ⅲのジアミン類および／または他のジアミン類と縮重合することによつて得られ、その際それらのモノマー類の個々のものについては既に記述した。

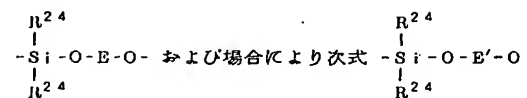
前述した各ポリマー類におけるアミド基のN原子は好ましくは1ないし6個の炭素原子を有するアルキル基、例えばフェニル基のようなアリール基、例えばベンジル基のようなアラキル基または例えばシクロヘキシル基のようなシクロアルキル基によつて置換されていてもよい。

本発明の塗膜被覆材料のための他の適当なポ

特開昭59-231533 (18)

リマー類は例えば下記のものである：

2) 式Ⅲのジオール類および場合によりその他のジオール類と $(R^{24})_2-SiB_2$ のシラン化合物（但し R^{24} は好ましくは1ないし6個の炭素原子を有するアルキル、中でもメチル基、またはシクロアルキル、中でもフェニル基であり、そしてBはBrまたは特にCl、または好ましくは1ないし6個の炭素原子を有するアルコキシまたはアリールオキシ基、特にメトキシ基またはフェノキシ基である）よりなるポリシロキサン類。これらのポリマーは従つて下記式



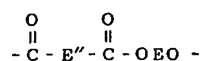
〔上式において、Eは式Ⅰの基に相当し、その際 $q=1$ であり、そしてE'はジオールの2価の基である〕の構造要素を有することができる。使用できるジオールHOE'OHは既に記述した通りである。更に、これらのポリは下記

式

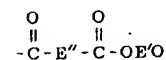
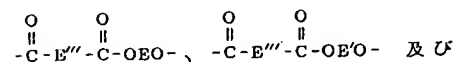


の構造要素を有する追加的な各ブロックを含むことができ、その際これらのブロックはポリマー全体の50重量%までを構成することができる。

b) 不飽和ジカルボン酸、特にマレイン酸と、式Ⅰのジオール類(HOE'OH)と、および場合により他の同様に式Ⅰで表わされるジカルボン酸並びに他のジオール(HOE'OH)とからなる不飽和ポリエステル類。適当なジカルボン酸類は既に述べた通りである。これらのポリマー類は従つて式



〔E''はエチレン性不飽和のジカルボン酸の2価の残基を表わす〕の構造要素を有することができる。他の構造要素として下記



〔これらの式においてE'''は式Ⅰのジカルボン酸または他のジカルボン酸の2価の基を表わす〕を有することもできる。

これらのポリマーはエチレン性不飽和基の存在に基づいて場合により例えばスチロールのような反応性稀釈剤と一緒に通常の重合触媒の存在のもとで追加的に熱的に重合させることができる。

c) 適当なエポキシ樹脂は種々の方法で得ることができる。即ち式Ⅲのエポキシ化合物だけを単独で、または分子中にエポキシ基を1つよりも多く含んでいる別なポリエポキシ化合物と一緒に、例えば第3級アミン類と接触的に反応させてポリエーテル類を作るが、或いはそれらの化合物を例えばポリオール類、ポ

特開昭59-231533 (19)

リカルボン酸類またはその酸無水物或いはポリアミン類のような通常の硬化剤と反応させることができる。硬化剤としてはまた、式Ⅲのジアミン類、ジオール類およびジカルボン酸類をも使用することができ、この場合には更に、ベンゾフェノンテトラカルボン酸残基を有しない通常のポリエポキシ化合物だけを使用することも可能である。これらのエポキシ樹脂はプレポリマーとして使用することができ、これを後で放射線或いは光に曝することによつて熱的に硬化させることができる。

d) 芳香族ポリエステル類は例えば式ⅢにおいてYがOHまたはハロゲン、中でもBrまたはClであつてRおよびR'がそれぞれ芳香族残基を表わすような化合物をフェニル芳香族のジクロライド類またはブロマイド類かジオール類と反応させることによつて得ることができる。適当なハロゲン化物またはジオール類としては例えばハイドロキノン、p-ジクロロ-またはp-ジブロモフェニレン、p-ジヒ

ドロキシフェニレン、p-ジクロロ-またはp-ジブロモフェニレン、ビス-(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス-(p-クロロフェニル)エーテル等のような単核または2核のフェニル芳香族誘導体があげられる。

これらのフェニル芳香族残基は、更に例えば好ましくは1ないし4個の炭素原子を有するアルキル基のような他の置換基を含んでもよい。各フェニル基が1個のスルホン基に結合しているような2核のフェニル芳香族基を用いた場合にはポリエーテルスルホン類が得られる。このような誘導体の例としてはビス-(p-クロロフェニル)スルホンおよびビス-(p-ヒドロキシフェニル)スルホンがあげられる。式Ⅰの構造要素のみを含んでいるようなポリエーテルは式ⅢにおいてYがOHであるような化合物と式ⅢにおいてYがハロゲンであるような化合物とから得られる。

e) 芳香族ポリケトン類は式ⅢにおいてYがH

であるような芳香族化合物と式ⅢにおいてYが酸ハロゲン化物基、中でも酸塩化物基であるような芳香族酸ハロゲン化物とをルイス酸の存在のもとに反応させることによつて得ることができる。この場合に追加的に更に別な芳香族、中でもフェニル芳香族の化合物および/または、芳香族、中でもフェニル芳香族のジカルボン酸ジハロゲン化物をも一緒に使用することができる。これらの芳香族化合物としては好ましくは単核または2核のフェニル芳香族化合物或いはそのジカルボン酸ジハロゲン化物誘導体をあげることができる。それらの例としては、ベンゾール、トルオール、ジフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルケトン、ジフェニルスルホン、ジフェニルエーテル、テレフタル酸ジ塩化物、4, 4'-クロロカルボニルジフェニル、同-ジフェニルメタン、同-ジフェニルエーテルおよび同-ジフェニルスルホンがあげられる。エーテル誘導体を用いた場合にはポリエーテルケトン

が得られる。これらの芳香族炭化水素類またはジカルボン酸ジハロゲン化物類は、例えば1ないし4個の炭素原子を有するアルキル基によつて置換されていることができる。

f) 芳香族ポリチオエーテルは例えば式ⅢにおいてYが塩素および特に臭素のようなハロゲンである芳香族化合物を、例えばNa₂Sのような硫化ジアルカリと反応させることによつて得ることができる。他の芳香族、特にフェニル芳香族のジハロゲン化合物、好ましくは塩化物、特に臭化物も一緒に使用することができる。芳香族ポリサルファイド類は、また式ⅢにおいてYがSHであるような芳香族化合物だけを単独で、または他の、中でもフェニル芳香族ジメルカプタン類或いは特にそれらの例えばナトリウム塩のようなアルカリ塩と一緒に式ⅢにおいてYがハロゲン、特にBrであるような化合物および/または他の、特にフェニル芳香族の、例えば臭化物のようなジハロゲン化合物と反応させることによつても

得ることができる。このようなハロゲン化物は既に記述した通りである。適当な芳香族ジメルカプタン類は、例えば 1, 4 - フェニレンジメルカプタンおよび p - ビフェニレンジメルカプタンである。

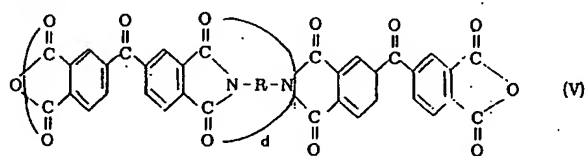
- g) その他の適当なポリマー類は例えば式Ⅲにおいて Y が OH、NH₂ または COOH であるような化合物をジイソシアネート化合物又はジイソシアネート化合物と反応させることによつて得られるようなものである。
- h) 更にもう一つの群の適当なポリマー類は芳香族ポリイミダゾール類である。これらは式Ⅲのエステル化合物を単独で、または他の芳香族ジカルボン酸ジエステルおよび例えば 3, 3', 4, 4' - テトラアミノビフェニルのような芳香族テトラミン類と一緒に反応させてポリアミド前段階生成物を作り、これを次に加熱によつてポリイミダゾールに縮重合することによつて得ることができる。
- i) 適当なポリマー類の更にもう一つの群は芳

ができる。

本発明の塗膜被覆材料を作るためには上述したポリマーまたはその混合物を、好都合には適当な有機溶剤中に場合により加温しながら溶解する。適当な溶剤は例えば中性（アプロチック）の極性溶剤であつてこれらは単独で、または少なくとも 2 種以上の溶剤の混合物として使用することができる。その例としては、ジブチルエーテルのようなエーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチレングリコール、ジメチルエチレングリコール、ジメチルジエチレングリコール、ジエチルジエチレングリコール、ジメチルトリエチレングリコール、例えばメチレンクロライド、クロロホルム、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1, 1 - トリクロロエタンおよび 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類、カルボン酸エステル類、例えば酢酸エチルエステル、プロピオン酸メチルエステル、安息香酸エチルエステル、2 - メトキシエチルアセテート、γ - ブチロラクトン、

特開昭 59-231533 (20)

芳香族ポリピロン類である。これらは例えば下記式



〔上式において、R は前にあげたと同じ意味を有し、そして d は 1 ないし 500 の数を表わす〕のテトラカルボン酸無水物を、例えば 3, 3', 4, 4' - テトラアミノジフェニルのような芳香族テトラミン類と反応させることによつて得ることができる。この場合、まず可溶性の前段階生成物を形成させ、これを加熱することにより縮重合させてポリピロンに変える。上記式 V の化合物はベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物の過剰量を H₂NNH₂ の式のジアミンと反応させることによつて得ることができる。これらの化合物は例えば種々のポリイミド類を製造するのに用いること

o - パレロラクトンおよびピペロラクトンのようなラクトン類、カルボン酸アミド類、例えばホルムアミド、アセトアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、γ - ブチロラクトン、ε - カプロラクトン、N - メチルピロリドン、N - アセチルピロリドンおよび N - メチルカプロラクトンのようなラクタム類、テトラメチル尿素、ヘキサメチル磷酸アミド、例えばジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類、例えばジメチルスルホン、ジエチルスルホン、トリメチレンスルホンおよびテトラメチレンスルホンのようなスルホン類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N - メチルピロリジン、N - メチルピペリジン、N - メチルモルホリン、例えばクロロベンゾール、ニトロベンゾール、フェノールおよびクレゾールのような置換されたベンゾール等である。不溶性のポリマーの場合には可溶性の前段階生成

特開昭59-231533 (21)

物を用い、これを次に塗装した後で光または放射線に曝し、そして次いで加熱することによつて重合物に変えることができる。

溶解しなかつた部分は過、好ましくは加圧過によつて除くことができる。そのようにして得られた塗装剤中のポリマーの濃度は好ましくはその溶液全体に対して50重量%よりも高くなく、中でも30重量%以下であり、そして特に20重量%以下であるのがよい。式IにおいてR並びにR'が前に定義したように置換された芳香族基であるか、または芳香脂肪族基であるような構造要素を有するポリマーの含まれた塗装剤は新規であつて、同様に本発明の対象の一つをなすものである。

これらの溶液の調製に際しては、その感光性にマイナスの影響を与えないような他の通常の添加剤を混合することができる。これらの例としては、艶消し剤、流展剤(Verlaufmittel)、種々の微粉砕填料、防炎剤、光学的増白剤、酸化防止剤、遮光剤、安定化剤、染料、顔料およ

び接着媒介剤等があげられる。また所望の場合には、例えば感光性を更に高める目的でチオキサントン誘導体またはベンゾフェノン誘導体のような増感剤を追加的に混合し、また例えば米国特許第4,349,619号に記述されているようなハレーション防止染料を加えることも可能である。

この塗覆剤は例えば浸漬法、はけ塗り法、スプレー法、吹きつけ法、カスケード注流法および垂直流展法のような通常の種々の方法で適用することができる。適当な基材は、例えば合成樹脂、金属、合金、半金属、半導体、ガラス、セラミックおよび例えばSiO₂やSi₃N₄のような他の無機材料等である。次に溶剤は場合により加温することにより、また場合により真空中で除去される。乾いたべと付かない均質の塗膜が得られる。この塗覆された膜はそれぞれの目的に応じて約500 μmまで以上、好ましくは0.5から500 μmまで、特に1ないし5.0 μmまでの厚さを有することができる。

本発明の材料における線感受性塗膜は光または放射線の作用によつて架橋化することができる。

写真技術的パターン像形成またはフォト架橋化は高エネルギー線、例えば特に紫外領域の光線、X線、レーザー光線、電子線その他の作用によつてもたらすことができる。本発明に従う材料は保護皮膜や不働態塗膜の形成のために特に適しており、そして熱安定性レリーフ写像用の写真技術的記録材料として適している。

本発明のもう一つの対象はこのような利用方法である。その適用の範囲は例えば電気技術的並びに電子技術的分野における保護皮膜、絶縁塗膜および不働態塗料、電子技術、繊維製品のプリントおよびグラフィックデザインのためのフォトマスク、プリント回路や印刷パターンおよび集積回路の作製のためのフォトレジスト、X線マスク製造用のレリーフ、防錆塗料、積層回路用のデレクトリウムおよび液晶表示装置の構造要素等である。

保護用塗膜の形成は直接露光により行なわれ、その際その露光時間は本質的に塗膜厚さおよび感光度に左右される。

レリーフパターンの写真技術的形成はフォトマスクを通して映像を露光し、次いでその未露光部分を溶剤によつてまたは溶剤混合物によつて除去して現像し、そしてその後、場合によりその作り出された像を熱的な後処理によつて安定化することにより行なわれる。

本発明の更にもう一つの対象はレリーフパターンを作り出すためのこのような方法である。現像剤としては前述した溶剤が適している。

〔発明の効果〕

本発明の材料の上のポリマー塗膜は多くの用途に充分な高い感光性を有しており、そしてこれは直接光架橋化することができる。そのようにして作り出された保護皮膜やレリーフ像は高い接着強度および高い熱的、機械的および化学的な安定性によつて優れており、中でもポリイミドよりなる塗膜はこれらの安定性が優れてい

る。熱的な後処理に際しては、僅かな減量しか認められない。その上に感光性形成または増強用の種々の添加剤の使用を省略することができる。この材料は貯蔵において安定であるけれども、光の影響から保護される必要がある。

以下に本発明を実施例によつて更に詳細に説明する。

A) 出発生成物の製造

例 1

攪拌機、滴下漏斗、内部温度計および窒素導入管を備えた円筒形容器中で窒素ガス中で 27.28 g (0.12 モル) の 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタンを 370 g の N-メチルピロリドン (NMP と略記する) の中に溶解し、そして 0 ないし 5 °C に冷却する。次に 39.43 g (0.1225 モル) のベンゾフエノンテトラカルボン酸ジ無水物 (BTDA と略記する) を準備して 4 時間の間に何回にも分けて添加する。最後の添加の 30 分後に 48.48 g (0.48 モル) のトリエチルアミンおよび 110.1 g (1.08

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3-エチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、および 4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの工業薬品級混合物を化学当量量の BTDA と反応させて環化することによりポリイミドを得る。

$$[\eta] = 1.00 \text{ dl/g} \quad T_g = 263^\circ\text{C}$$

例 4

50 モル % の BTDA と 50 モル % の PMDA との混合物を用いて例 3 の操作を繰返す。得られた共重合ポリイミドは下記の性質を有する：

$$[\eta] = 0.87 \text{ dl/g} \quad T_g = 288^\circ\text{C}$$

例 5

例 1 に記載した縮重合装置中で溶剤としての NMP の中に上記例 3 と同じジアミン混合物の 4.02 g を溶解した溶液を 3.78 g の BTDA (ジアミン混合物：BTDA のモル比 = 3 : 2) と縮重合させて末端アミノ基を有するポリアミド酸ブロックにする。次に、この溶液を -15 °C に冷却した上で先づ 3.5717 g のイソフタル酸ジ塩化物を加え、次いで 2.6791 g のジアミ

特開昭 59-231533 (22)

モル) の無水酢酸を滴加し、生じたポリアミド酸をポリイミドに環化する。室温において 1.6 時間攪拌した後その溶液を強い攪拌のもとに 6 l の水中に注ぎ込み、そしてその析出した生成物をろ過分離する。この生成物を改めて 6 l の水で処理し、ろ過して 80 °C において真空中で乾燥させる。25 °C において NMP 中の 0.5 % 濃度溶液で測定した固有粘度は 0.97 dl/g である。走査示差熱カロリメトリ (DSC) によつて測定したガラス転移温度 (T_g) は 285 °C である。

例 2

例 1 におけると同様に操作するが、66.7 モル % の BTDA および 33.3 モル % のピロメリット酸ジ無水物 (PMDA と略記する) よりなる混合物を用いる。得られた共重合ポリイミドの性質は下記の通りである。

$$[\eta] = 0.93 \text{ dl/g} \quad T_g = 304^\circ\text{C}$$

例 3

例 1 におけると同様に、3, 3'-ジエチル-

ン混合物を加える (イソフタル酸ジ塩化物：ジアミン混合物のモル比 = 3 : 2)。冷却を停止することによつて温度はゆつくりと室温まで上昇する。5 時間後に 3 g のプロピレンオキサイドを、そして更にその 30 分後に 6.51 g のトリエチルアミンおよび 26.6 g の無水酢酸を添加する。1 夜攪拌し、翌日、混合物を水中に入れて攪拌することによつて、ブロック共重合ポリアミドイミドが沈殿する。このものの性質は次の通り：

$$[\eta] = 0.82 \text{ dl/g} \quad T_g = 221^\circ\text{C}$$

例 6

例 1 と同様にして 4, 4'-ジアミノジフェニルメタンと 2, 4-ジアミノトルオールとの混合物 (モル比 = 19.7 : 80.3) を当量の BTDA と縮重合させる。得られたポリイミドの性質は下記の通り：

$$[\eta] = 0.43 \text{ dl/g} \quad T_g = 309^\circ\text{C}$$

例 7

例 1 と同様にして 2, 4-ジアミノトルオー

ルと5, (6)-アミノ-1-(4-アミノフェニル)-1,3,5-トリメチルインダンとの混合物(モル比=54.4:45.6)を当量のBTDAと縮重合させる。得られた共重合ポリイミドの性質は下記の通り:

$$[\eta] = 0.42 \text{ dl/g} \quad T_g = 309^\circ\text{C}$$

例8および9

例1と同様にしてBTDAを当量の2-アミノ-6-メチル-6-(4-アミノフェニル)-ヘプタンまたは2-アミノ-6-メチル-6-(3-エチル-4-アミノフェニル)-ヘプタンと縮重合させることによりポリイミドを製造する。これらのポリイミドの性質は次の通り:

$$[\eta] = 0.34 \text{ および } 0.23 \text{ dl/g}$$

$$T_g = 177^\circ\text{C} \text{ および } 170^\circ\text{C}$$

例10

攪拌機、内部温度計、窒素導入管および水分離装置を備えたスルホン化用フラスコ中で13.21g(0.038モル)の1,10-ジアミノ-1,10-ジ-n-ヘキシルデカンおよび13.34gの

特開昭59-231533(23)

BTDA(0.038モル)を100gのジクロロベンゾール中で窒素ガスのもとで30分間攪拌する。次に、この混合物を徐々に還流温度(175°C)に加熱し、その際透明な淡黄色の溶液が生ずる。90分間の間にその凝縮水を。ジクロロベンゾールと一緒に留去して水分離装置中で分離する。

分析のためのサンプルを採取し、その際冷却させた溶液の1部をヘキサン中に攪拌注入し、戸過し、そして乾燥する。得られたポリアミドの特性は次の通り:

$$[\eta] = 0.36 \text{ dl/g} \quad T_g = 63^\circ\text{C}$$

例11-20

例1と同様にして下表にあげたジアミン類をBTDAと縮重合させてポリイミドを作り、そしてこれらの重合物のそれぞれ下表にあげた性質が見出されている。

例	ジアミン	η (dl/g)	T_g (°C)
11		0.75	264
12		1.08	265
13		0.75	251
14		0.239	76

例	ジアミン	η (dl/g)	T_g (°C)
15		0.674	266
16		0.167	120
17		0.248	146

特開昭59-231533 (24)

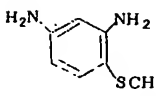
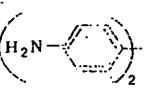
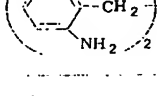
例 2 1 [イソシアネートと酸無水物とのポリイミド]

攪拌機、凝縮冷却器およびガス導入管を備えた反応容器中に、室温において N_2 の中で 0.7905 g (0.0021 モル) の N, N'-ジ-(3-イソシアナト-4-メチル)-フェニルパラバン酸および DMSO (23 ml) 中の 1.4633 g (0.0084 モル) のトルエン-2, 4-ジイソシアネートを入れ、そしてこれに 3.386 g (0.0105 モル) のベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物を添加する。この混合物を 90℃ に加熱してこの温度で 24 時間保持する。冷却の後にこの溶液を水中に攪拌注入すればポリマーが沈殿する。

$$[\eta] = 0.228 \text{ dl/g} \quad T_g = 349^\circ\text{C}$$

例 2 2 [ポリイミド/ポリエステルアミド]

反応容器中で 1.5 g (7.39 ミリモル) のイソフタル酸ジ塩化物を 38 ml の N-メチルピロリドン (DMP) 中に溶解し、そして -15℃ に冷却する。次に、これに 0.537 g (4.92 ミリモ

例	ジアミン	$\eta(\text{dl/g})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$
18	 80 モル%	0.164	200
19	 20 モル%	0.376	204
20		0.115	197

* 無水酢酸による環化に際して酢酸エステルに変わる

ル) の m-アミノフェノールおよび 1.4 ml のトリエチルアミンを添加する。30 分の後に 2832 g (17.2 ミリモル) の 3, 6-ジアミノデュレンおよび 0.65 ml のトリエチルアミンを添加する。冷却浴を取除くことによつて温度を 0℃ まで上昇させ、そしてこれに 4.76 g (14.78 ミリモル) の BTDA を添加する。室温において 8 時間攪拌した後、16 時間の間に 4.5 ml のトリエチルアミンおよび 12.6 ml の無水酢酸の添加によつてそのポリアミド酸は環化されてポリイミドとなる。これを常法に従つて後処理する。

$$[\eta] = 0.38 \text{ dl/g}$$

例 2 3 [ポリイミド/ポリカーボネート]

例 2 6 と同じ条件のもとで下記の成分を記載の順に互に反応させる。

ホスゲン	0.008 モル
ビスフェノール	0.0053 モル
メシチレンジアミン	0.01866 モル
BTDA	0.016 モル

$$[\eta] = 0.16 \text{ dl/g} \quad T_g = 261^\circ\text{C}$$

例 2 4 [ポリイミド/ポリアミドイミド]

7.5 ミリモルの 4, 4'-ジアミノ-3', 5, 3', 5'-テトラエチルジフェニルメタンおよび 2.5 ミリモルの 4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを 25 ml の NMP 中に溶解し、この溶液を -15℃ に冷却し、そしてこれを 0.4 ml のトリエチルアミンの存在のもとで 2.5 ミリモルの無水トリメリット酸塩化物と反応させる。その際生じたプレポリマーを次に 7.5 ミリモルの BTDA と更に反応させ、そして次にトリエチルアミンおよび無水酢酸を用いて環化させる。

$$[\eta] = 0.58 \text{ dl/g} \quad T_g = 257^\circ\text{C}$$

例 2 5 [ポリイミドエステル]

20 ミリモルの 3-アミノ-6-ヒドロキシデュレンを 0℃ において 34.5 ml の NMP の中で 0.01 モルの BTDA と反応させる。次に -15℃ において 0.01 モルのイソフタル酸ジ塩化物および 6.1 ml のトリエチルアミンを添加する。15 分後に冷却を止め、室温において更に 8 時

特開昭59-231533 (25)

間攪拌する。塩化は無水酢酸を用いて行なう。

$[\eta] = 0.09 \text{ dl/g}$ $T_g = 127^\circ\text{C}$

例 2 6 [ポリイミド/ポリフェニレンスルフィド]

1.6458g の 3, 6-ジアミノデュレン~~ア~~および 0.9333g の末端アミノ基含有ポリフェニレンスルフィド [Polymer Bulletin 4, 459-466 (1981) に従つて製造した] を 0°C ないし 25°C において 24 ml の NMP の中で 24 時間の間に 3.4313g の BTDA と反応させ、そして次にトリエチルアミンおよび無水酢酸によつて塩化させる。

$[\eta] = 0.576 \text{ dl/g}$ $T_g = 411^\circ\text{C}$

例 2 7 [ポリイミド/ポリエーテルスルホン]

これに用いた末端アミノ基含有ポリエーテルスルホンは 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンと、ビスフェノール A と、および 4-クロロニトロベンゾールとを炭酸カリウムの存在のもとに DMF 中で縮合させ、次いでその末端ニトロ基を還元することによつて製造する。例 3 0 と

同様にして 3.018g の 3, 6-ジアミノデュレンおよび 1.796g の上記ポリエーテルスルホンを 44 ml の NMP の中で 6.231g の BTDA と反応させ、そして塩化してポリイミドにする。

$[\eta] = 0.516 \text{ dl/g}$ $T_g = 380^\circ\text{C}$

B) 応用例

片側面に銅を被覆した合成樹脂の板の上に 5% 濃度のポリマー溶液を遠心スプレー塗覆して次に溶剤を空気循環オープン中で除去することにより薄いポリマー塗膜を形成させる。溶剤としては、アセトフェノン (例 1, 2 および 4 のポリマーの場合)、ブチロラクトン (例 3 の場合)、 α -ジクロロベンゾール (例 10 の場合、但しポリマーの分離なし)、その他の実施例のポリマーの場合には α -メチルピロリドンを用いる。

そのようにして塗膜を設けた板を室温においてフォトマスク (Stouffer 光楔板) を通して 18 cm の距離から 1000 ワットの紫外線ランプで露光する。この露光された板を次に溶剤中

で現像し、その際そのポリマー塗膜の未露光部分は溶解除去される。このレリーフ像の可視化を、次にその曝露された銅層を FeCl_3 溶液でエッチング除去することによつて行なう。

露光時間、使用現像剤および感光度は下記の表に記載されている。この表において MEK はメチルエチルケトン、そして DMF はジメチルホルムアミドを表わす。

使用ポリマー (例番号)	露光時間 (秒)	現像剤	感光度 (Stouffer 尺度)
1	120	NMP	6-7
2	120	NMP	5
3	100	NMP	5
4	240	NMP	4-5
5	300	NMP	8
6	360	NMP	6
7	360	NMP	3
8	120	NMP/MEK (1:1)	6
9	120	NMP/MEK (1:1)	9
10	15	NMP	7

使用ポリマー (例番号)	露光時間 (秒)	現像剤	感光度 (Stouffer 尺度)
11	5	DMF	5
12	600	NMP	4-5
13	300	DMF	5-6
14	180	NMP	4
15	500	キシレン/CHCl ₃ (1:2)	4
16	120	NMP	3
17	600	トルエン/CHCl ₃ (9:1)	1
18	900	NMP	1
19	240	NMP	6
20	600	トルエン/NMP (3:10)	1
21	600	NMP	3
22	300	CHCl ₃	7-8
23	360	NMP	3
24	300	NMP	9
25	300	NMP	3-4
26	240	NMP	5-6
27	120	NMP	7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.